

Н. П. Евлампиева¹, С. В. Курмаз², Ю. В. Ильясова¹

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЁННОЙ АРХИТЕКТУРЫ В РАСТВОРАХ

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Институт проблем химической физики РАН, Российская Федерация, 142432, Московская область, Черноголовка, проспект Академика Семёнова, 1

Методами гидродинамики и диэлектрической спектроскопии в растворах исследованы молекулярные свойства гиперразветвлённых макромолекул-наночастиц, полученных сополимеризацией метилметакрилата с разветвителями цепи — *m*-этиленгликоль-диметакрилатами при $m = 1$ и 3. Сравнение с линейными полиметилметакрилатами показало, что конформационные свойства таких макромолекул можно охарактеризовать как промежуточные между статистическими гауссовыми клубками линейных полимеров и дендримерами. Их гидродинамическое поведение не соответствует полностью непротекаемым наночастицам. Установлено влияние длины молекул разветвителя на кинетические свойства гиперразветвлённых сополимеров метилметакрилата с *m*-этиленгликоль-диметакрилатами. Библиогр. 28 назв. Ил. 8. Табл. 1.

Ключевые слова: наночастицы, гиперразветвлённые полимеры, полиметилметакрилат, скейлинговые соотношения, кинетика макромолекул.

N. P. Yevlampieva¹, S. V. Kurmaz², Yu. V. Ilyasova¹

CONFORMATIONAL AND KINETIC PROPERTIES OF HYPERBRANCHED ARCHITECTURE POLY(METHYL METHACRYLATES) IN SOLUTIONS

¹ St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1, Academician Semenov pr., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

Molecular properties of hyperbranched macromolecules-nanoparticles obtained by copolymerization of methyl methacrylate with the branching agents *m*-ethyleneglycol dimethacrylates at $m = 1$ and $m = 3$, have been studied by the methods of hydrodynamics and dielectric spectroscopy. By means of comparison with the linear poly(methyl methacrylates) it is shown that the conformational properties of these macromolecules can be characterized as the intermediate between statistical Gaussian coils of linear polymers and dendrimers. Their hydrodynamic behavior in solution does not correspond to solid unpenetrative nanoparticles. The influence of the length of branching agent on kinetic properties of hyperbranched copolymers of methyl methacrylate with *m*-ethyleneglycol dimethacrylates has been established. Refs 28. Figs 8. Tables 1.

Keywords: nanoparticles, hyperbranched polymers, poly(methyl methacrylate), scaling relationships, macromolecular kinetics.

Введение. Полимеры с разветвлённой структурой молекул сегодня широко используются как матричные или функциональные компоненты композиционных материалов в различных отраслях техники и электроники, применяются как наноконтейнеры и наносорбенты в биотехнологиях, медицине и фармакологии [1]. Однако гиперразветвлённые полимеры (ГРП) [2, 3], известные с 60-х гг. XX в., только в последние годы начали привлекать внимание исследователей и материаловедов, в том числе в связи с поиском

альтернативы дорогостоящим дендримерам [4]. Дендримеры, напомним, представляют собой регулярно разветвлённые наноразмерные макромолекулы, как правило, с одним или двумя центрами ветвления. Появление дендримеров было обусловлено развитием нанотехнологий, нуждавшихся в наночастицах с упорядоченной внутренней структурой и заранее известными размерами, формой и плотностью [1, 4]. С накоплением опыта стало очевидным, что во многих современных нанотехнологиях вместо дендримеров можно использовать ГРП с неупорядоченным внутренним строением, которые синтезируют обычно одностадийно, т. е. намного более просто и дешево в сравнении с дендримерами [2, 5]. Наличие у ГРП, как и у дендримеров, большого количества концевых групп позволяет легко производить их дальнейшую целевую модификацию [1, 2, 5].

В связи с этим в настоящее время всё большее внимание уделяется разработке способов получения полимерных наночастиц в виде гиперразветвлённых макромолекул из широкодоступных мономеров и изучению их свойств [2, 6–10]. К таким мономерам относится метилметакрилат (ММА) (рис. 1), полимеризующийся за счёт раскрытия двойной $C=C$ связи с образованием линейного полимера — поли(метилметакрилата) (ПММА), более всего известного как основной компонент оргстекла, хотя применение ПММА далеко не ограничивается производством оргстекла [11].

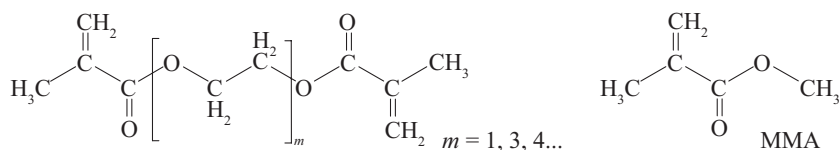


Рис. 1. Химическая структура m -этиленгликоль-диметакрилатов и ММА

Существуют различные способы синтеза ГРП [2, 3, 5]. Каждый из них придаёт специфические топологические особенности молекулам, обусловленные вариацией степени ветвления, средним расстоянием между центрами ветвления и свойствами фрагментов цепей. Эти особенности обычно проявляются в гидродинамических и других молекулярных свойствах ГРП, например, в зависимости их размеров от молекулярной массы [2].

Несмотря на значительный прогресс в разработке методов синтеза ГРП, молекулярные свойства этих полимеров пока изучены недостаточно в сравнении с дендримерами, что объясняется рядом объективных причин. К числу последних следует отнести значительную полидисперсность ГРП, связанную со слабо контролируемым процессом их синтеза [2, 3]. Учитывая практическую значимость ГРП для современных нано- и биотехнологий, изучение этих высокомолекулярных объектов в настоящее время является одной из актуальных задач.

Настоящая статья посвящена исследованию молекулярных свойств фракций наночастиц, представляющих собой макромолекулы гиперразветвлённых ПММА, синтезированных по недавно разработанной методике [6, 7]. В её основу была положена идея использовать в качестве центров ветвления в структуре ПММА относительно короткие двуфункциональные молекулы — m -этиленгликоль-диметакрилаты, способные выполнять роль разветвителей цепи, поскольку их концевые группы подобны ММА-мономеру.

При объёмной сополимеризации ММА с разветвителем в присутствии регулятора роста цепи, препятствующего образованию межмолекулярных сшивок, формирующаяся макромолекула (рис. 2) имеет существенно меньшее количество концевых групп,

чем число центров ветвления, и удовлетворяет условию, когда степень ветвления, т. е. отношение числа концевых групп к числу точек ветвления, меньше 0,5 [9], что и позволяет относить полимеры такого типа к гиперразветвлённым, согласно принятым представлениям [2, 3, 5].

Для данного исследования были синтезированы два сополимера ММА с использованием двух разных разветвителей — этиленгликоль-диметакрилата (ЭДМА, $m = 1$) и триэтиленгликоль-диметакрилата (ТЭДМА, $m = 3$).

Целями работы были: 1) сравнение молекулярных свойств гиперразветвлённых сополимеров ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА с линейными ПММА в одном растворителе и 2) определение влияния типа разветвителя на свойства сополимеров.

В качестве экспериментальных методов использованы вискозиметрия [12], диэлектрика растворов [13] и динамическое светорассеяние [14].

Экспериментальная часть.

Объекты. Образцы ГРП были синтезированы методом трёхмерной радикальной сополимеризации ММА с разветвителем, подобным описанному ранее в работе [9], но в присутствии 1-декантиола (ДТ) в качестве передатчика цепи. Для сополимера ММА-ЭДМА мольный состав реакционной смеси соответствовал ММА : ЭДМА : ДТ = 100 : 12 : 10, для образца ММА-ТЭДМА — ММА : ТЭДМА : ДТ = 100 : 21 : 21. По данным метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) исходные образцы сополимеров оказались высокополидисперсными с показателем полидисперсности $M_w/M_n \approx 5 \div 7$ (M_w и M_n — средневесовая и среднечисленная молекулярная масса соответственно [12, 14]). Из исходных образцов сополимеров методом дробного осаждения последовательно с помощью этанола и гексана были выделены несколько фракций. Для исследования были выбраны по две фракции каждого из сополимеров с минимальными показателями M_w/M_n (см. таблицу). Молекулярная масса M_w фракций сополимеров ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА и величины M_w/M_n определены двухдетекторной ГПХ с регистрацией спектров поглощения и статического светорассеяния в тетрагидрофуране.

Образцы ПММА-1-3 получены полимеризацией ММА в растворах в толуоле с использованием динитрил-азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Их молекулярную массу и показатель полидисперсности M_w/M_n определяли в тех же условиях.

Методы. Автоматизированный вискозиметр Lovis-2000 М/МЕ («Anton Paar», Австрия), работающий на основе метода Гепшлера [12], применяли для вискозиметрических измерений. Величину характеристической вязкости $[\eta]$ полимеров и сополимеров определяли по Хаггинсу, графически экстраполируя величину $\eta_{уд.}/c$ к нулевой концентрации раствора c [12]:

$$\eta_{уд.}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots,$$

где $\eta_{уд.}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c = (t - t_0)/t_0 c$ (η и η_0 — вязкость раствора и растворителя; t и t_0 — время движения шарика в капилляре вискозиметра в растворе и растворителе); k' — постоянная Хаггинса, соответствующая наклону линейной зависимости $\eta_{уд.}/c = f(c)$ (рис. 3).



Рис. 2. Модельное представление строения гиперразветвлённого сополимера ММА-ЭДМА:

сплошные линии соответствуют ПММА-фрагментам, зигзагообразные вставки — цепочкам $-O-CH_2-CH_2-O-$

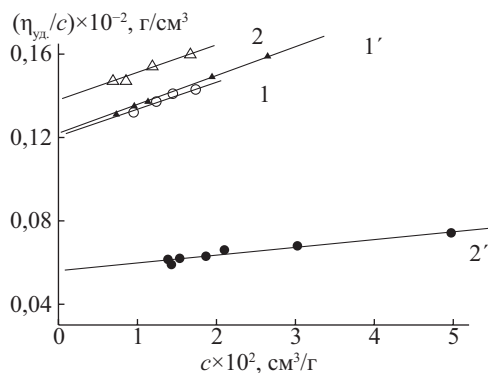


Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд.}/с$ исследованных фракций сополимеров ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА

Молекулярная масса M_w , показатель полидисперсности M_w/M_n , характеристическая вязкость $[\eta]$, постоянная Хаггинса k' , коэффициент поступательной диффузии D , гидродинамический радиус R_h и инкремент показателя преломления dn/dc фракций ММА-ЭДМА/ ММА-ТЭДМА и образцов ПММА в толуоле при 298 К

| Образец/ фракция | $M_w \times 10^{-3}$, г/ моль | M_w/M_n | $[\eta]$, см ³ /г | k' | $D_0 \times 10^7$, см ² /с | R_h , нм | dn/dc , см ³ /г |
|---------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------------|---|----------------|---------------------------------|
| ММА-ЭДМА | | | | | | | |
| Фракция 1 | 185 | 3,1 | $11,9 \pm 0,5$ | $0,97 \pm 0,05$ | $3,5 \pm 0,1$ | $11,1 \pm 0,3$ | $0,018 \pm 0,004$ |
| Фракция 2 | 258 | 2,5 | $14,0 \pm 0,5$ | $0,75 \pm 0,06$ | $2,6 \pm 0,1$ | — | $0,019 \pm 0,004$ |
| ММА-ТЭДМА | | | | | | | |
| Фракция 1' | 12 | 2,8 | $5,7 \pm 0,6$ | $1,2 \pm 0,1$ | 10 ± 1 | — | — |
| Фракция 2' | 133 | 3,5 | $12,1 \pm 0,5$ | $1,05 \pm 0,06$ | $2,8 \pm 0,1$ | $14,3 \pm 0,5$ | $0,017 \pm 0,004$ |
| Линейные ПММА | | | | | | | |
| ПММА-1 | 40 | — | 14,6 | 0,33 | 10 ± 1 | — | — |
| ПММА-2 | 120 | 1,3 | 34,6 | 0,11 | $3,6 \pm 0,1$ | $11,0 \pm 0,3$ | $0,011 \pm 0,001$ |
| ПММА-3 | 340 | 1,5 | 78,0 | 0,34 | $2,8 \pm 0,1$ | $14,2 \pm 0,3$ | $0,011 \pm 0,001$ |

В области углов наклона капилляра вискозиметра 45–65° градиентная зависимость $[\eta]$ для исследованных систем полимер—растворитель давала погрешность, не превышающую погрешность при её определении.

Гидродинамический размер макромолекул в растворе определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) [13]. Для этого автокорреляционные функции рассеянного света, определенные в режиме динамического светорассеяния установки «PhotoCor Complex» (ООО «Фотокор», Россия), обрабатывали с помощью программы «DynaLS» [15], что позволяло анализировать функции распределения частиц, находящихся в растворе, по времени релаксации τ . Коэффициенты поступательной диффузии макромолекул D получали, используя приведённое ниже соотношение между обратным временем релаксации и квадратом амплитуды вектора рассеяния как наклон зависимости $1/\tau = f(q^2)$ (рис. 4) [13]:

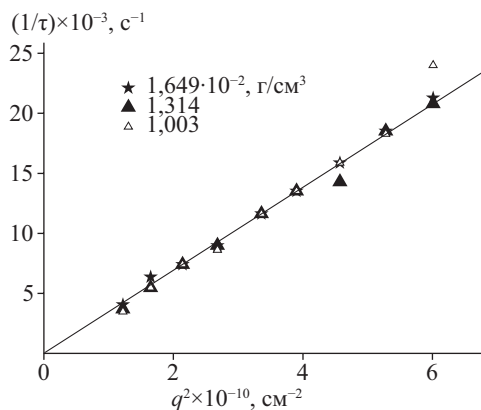
$$1/\tau = Dq^2.$$

Гидродинамический радиус R_h молекул в растворе рассчитывали согласно соотношению Стокса—Эйнштейна

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D_0, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$.

Рис. 4. Зависимость обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора рассеяния q^2 для трёх концентраций фракции 1 сополимера ММА-ЭДМА в толуоле при 298 К



Гидродинамические характеристики $[\eta]$, k' , D_0 и R_h исследованных полимеров и сополимеров приведены в таблице.

Измерения диэлектрической проницаемости растворов ϵ проводились на диэлектрическом спектрометре NOVOCONTROL BDS (Novocontrol Thechnologies, ФРГ), автоматизированная система которого позволяет также измерять тангенс угла диэлектрических потерь: $\text{tg } \delta = (\epsilon''/\epsilon')$, где ϵ' и ϵ'' — вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости соответственно. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости растворов фракций ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА исследовали в диапазоне частот 3 мкГц–10 МГц при температуре 298 К.

Исследования молекулярных свойств фракций и образцов проведены в толуоле, который имел следующие характеристики при 298 К: плотность — $0,866 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, вязкость — $0,585 \text{ сПз}$, показатель преломления — $1,4966$, диэлектрическая проницаемость — $2,379$.

Измерения ДРС, инкрементов показателя преломления растворов dn/dc и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости проведены в ресурсном центре СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники».

Обсуждение результатов.

Гидродинамические свойства ММА-ЭДМА/ММА-ТЭДМА и ПММА. Полученные в работе молекулярные характеристики фракций сополимеров ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА были сопоставлены с соответствующими характеристиками образцов ПММА с близкой молекулярной массой. Такое сопоставление с классическими полимерами линейной структуры, к которым относится ПММА, является лучшим способом выявления особенностей строения и поведения в растворе макромолекул новой архитектуры. Кроме того, такое сравнение интересно ещё и потому, что гиперразветвлённые сополимеры состоят главным образом из ММА-мономеров, т. е. представляют собой разветвлённые аналоги ПММА. Приведённые в таблице экспериментальные данные позволяют сравнить гидродинамические параметры исследованных фракций сополимеров с ПММА. Небольшое отличие в инкременте dn/dc для растворов фракций и образцов ПММА в толуоле (см. последний столбец таблицы) свидетельствует о различии оптических свойств сомономеров в составе ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА.

При высоких молекулярных массах M_w , превышающих $120 \cdot 10^3$, фракции гиперразветвлённых сополимеров обладают очень низкими величинами характеристической вязкости $[\eta]$ и высокими значениями постоянной Хаггинса k' . Если сравнить величину

$[\eta]$ линейных ПММА с исследованными фракциями, то очевиден вывод о существенном понижении $[\eta]$ для гиперразветвлённых молекул.

Так, при $M_w = 120 \cdot 10^3$ линейный ПММА-2 в толуоле обладает величиной $[\eta]$ в 6 раз большей, чем фракция 2' сополимера ММА-ТЭДМА с близкой молекулярной массой. Это, конечно, является следствием того, что гиперразветвлённые молекулы в растворе не являются статистическими клубками, как линейные ПММА-2, а представляют собой сформированные при синтезе наночастицы, форма которых более симметрична в сравнении с клубками линейного полимера. Обращает на себя внимание и существенное различие значений постоянной Хаггинса k' для систем ПММА—толуол и сополимер—толуол. Для всех исследованных фракций k' имеет значение порядка 1 или выше, тогда как для линейных ПММА не превышает 0,34. Можно отметить, что подобные высокие значения k' характерны и для других типов ГРП, исследованных в растворах [16, 17]. Таким образом, вискозиметрические данные свидетельствуют о существенном различии пространственной формы молекул линейного ПММА и сополимеров ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА.

Принимая во внимание установленное различие величин $[\eta]$ линейных и гиперразветвлённых полимеров, можно было ожидать меньших гидродинамических размеров молекул ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА в толуоле в сравнении с молекулами ПММА. Однако непосредственное определение этих размеров методом ДРС не подтвердило эту гипотезу. Как свидетельствуют данные таблицы, при одинаковых молекулярных массах молекулы ПММА и ГРП обладают близкими величинами коэффициентов поступательной диффузии D_0 и гидродинамических радиусов R_h . Большого значения, впрочем, этому факту придавать нельзя, поскольку такое совпадение размеров может означать лишь то, что использованное для расчёта R_h соотношение Стокса—Эйштейна (1), полученное для сферических частиц [18], лучше подходит для описания гидродинамических свойств ГРП, чем для реально асферичных статистических клубков линейных полимеров. Гораздо более информативны для анализа свойств макромолекул в растворе молекулярно-массовые зависимости их гидродинамических параметров.

На рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе показаны зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D_0 от молекулярной массы для образцов ПММА и исследованных фракций, которые условно можно считать гомологическим рядом ввиду подобия их структуры. Такие построения используют для определения соотношений типа Марка—Куна—Хаувинка (М-К-Х), специфичных для конкретных систем полимер—растворитель [18]. Из приведённых построений для исследованных объектов в растворах в толуоле при 298 К были определены приведённые ниже соотношения.

Сополимеры ММА-ЭДМА/ММА-ТЭДМА:

$$[\eta] = (0,36 \pm 0,09) M^{0,29 \pm 0,02}, D_0 = (0,58 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} M^{-(0,43 \pm 0,08)}; \quad (2a)$$

ПММА:

$$[\eta] = (3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} M^{0,78 \pm 0,02}, D_0 = (5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} M^{-(0,60 \pm 0,08)}. \quad (26)$$

Показатели степени в полученных соотношениях М-К-Х для образцов ПММА соответствуют литературным данным для системы толуол—ПММА [18, 19]. Отметим, что для обеих исследованных систем в пределах погрешности выполняется известное гидродинамическое соотношение между показателями степени $a_{[\eta]}$ и a_D в уравнениях М-К-Х (2) для вязкости и коэффициента диффузии для гомологических рядов полимеров: $a_D = (a_{[\eta]} + 1)/3$ [19]. Но для ПММА и гиперразветвлённых объектов значения

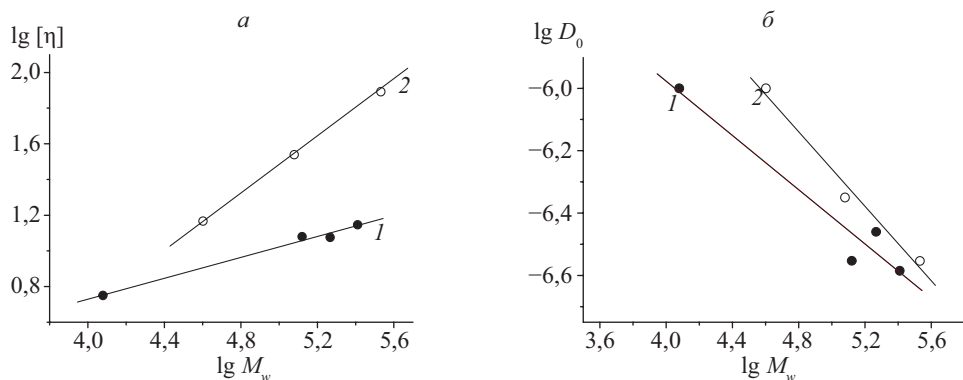


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (а) и коэффициента поступательной диффузии D_0 (б) от молекулярной массы фракций гиперразветвлённых сополимеров (1) и образцов линейных ПММА (2)

параметров $a_{[\eta]}$ и a_D сильно различаются, что видно в соотношениях (2) и на рис. 5, а. Для ПММА значение $a_{[\eta]}$ типично для гибкоцепных линейных полимеров в термодинамически хороших растворителях [18, 19], тогда как для гиперразветвлённых фракций $a_{[\eta]}$ намного ниже. Подобная же тенденция изменения параметра $a_{[\eta]}$ в зависимости $[\eta] = f(M)$ была отмечена для ГРП иной химической структуры, синтезированных различными методами [16, 17, 20, 21].

В то же время значения $a_{[\eta]}$ и a_D для исследованных представителей ГРП не соответствуют известным соотношениям М-К-Х для дендримеров и дендриграфтов различных генераций [22–26], для которых $a_{[\eta]}$ обычно меняется в интервале 0,1–0,2, а a_D , как правило, близко к 0,33, т. е. к теоретическому значению для сплошных сферических частиц [18].

Таким образом, следует заключить, что гидродинамические свойства ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА свидетельствуют о том, что их поведение в растворе не соответствует ни линейно-цепному ПММА, ни дендритным макромолекулам. Конформации молекул ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА, не являясь статистическими гауссовыми клубками, обладают более симметричной формой, что проявляется в малых значениях $[\eta]$ исследованных фракций и пониженных показателях степени в молекулярно-массовых зависимостях их гидродинамических параметров.

Проведённый гидродинамический анализ позволяет сделать вывод, что ГРП занимают свое особое положение в ряду полимеров дендритной архитектуры, которое не следует однозначно рассматривать как полностью подобное дендримерным наночастицам. Основным отличием строения молекул ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА от ПММА является наличие внутренних перемычек-разветвлений, которые определяют их специфическую конформацию в растворах. Оба типа изученных сополимеров содержат примерно одинаковое число таких перемычек-разветвлений, но различаются их длиной, что позволяло определить, важен ли тип разветвителя для синтеза гиперразветвлённых ПММА использованным методом.

Влияние разветвителя на свойства ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА. Метод диэлектрической спектроскопии был использован в работе для изучения кинетических особенностей гиперразветвлённых молекул. С повышением частоты электрического поля, как известно, наблюдается релаксация различных типов ориентационного движения, присущих отдельным фрагментам или группам в составе полимерных молекул [13].

Линейный ПММА — типичный гибкоцепной полимер, кинетической единицей которого является мономерное звено; его диэлектрические свойства определяются ориентацией полярных боковых групп мономерного звена под действием поля [13, 27]. Для молекул ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА вследствие отличия их структуры от ПММА можно было предположить возможность их ориентации в поле как целого, однако, оказалось, что это не так.

Зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ от частоты электрического поля ν для фракции 2' ММА-ТЭДМА и для линейного ПММА-2 в толуоле приведены на рис. 6. Обе зависимости на рис. 6 практически идентичны во всём диапазоне частот. Это означает, что наличие внутримолекулярных перемычек-разветвлений не приводит к ориентации гиперразветвлённых макромолекул в поле как целого, т. е. сополимер ММА-ТЭДМА тоже взаимодействует с полем по деформационному механизму, свойственному линейно-гибкоцепному ПММА [27].

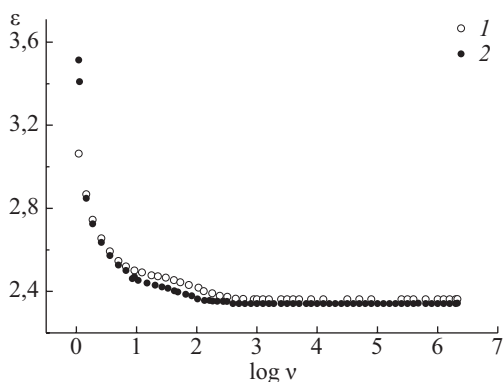


Рис. 6. Частотная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ для фракции 2' гиперразветвлённого сополимера ММА-ТЭДМА при концентрации $0,814 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1) и линейного ПММА-2 при концентрации $0,855 \times 10^{-2}$ г/см³ (2) в толуоле при 298 К

Но при сопоставлении спектров фракции 1 ММА-ЭДМА и фракции 2' ММА-ТЭДМА (рис. 7), которые отличаются длиной внутримолекулярных перемычек-разветвлений, оказалось, что в спектре фракции 1 сополимера ММА-ЭДМА имеется особенность, которой не было обнаружено в спектрах сополимеров ММА-ТЭДМА.

Детальный анализ диэлектрического спектра в интервале частот 10^6 – 10^8 Гц для фракции 1 ММА-ЭДМА показал наличие дополнительного релаксационного процесса.

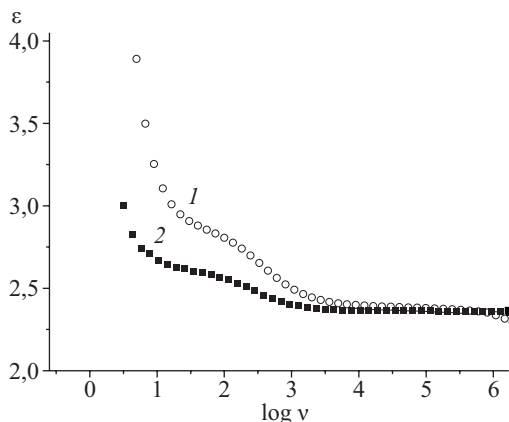


Рис. 7. Частотная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ для растворов фракции 1 сополимера ММА-ЭДМА при концентрации 2,704 (1) и фракции 2' сополимера ММА-ТЭДМА при концентрации $0,655 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (2)

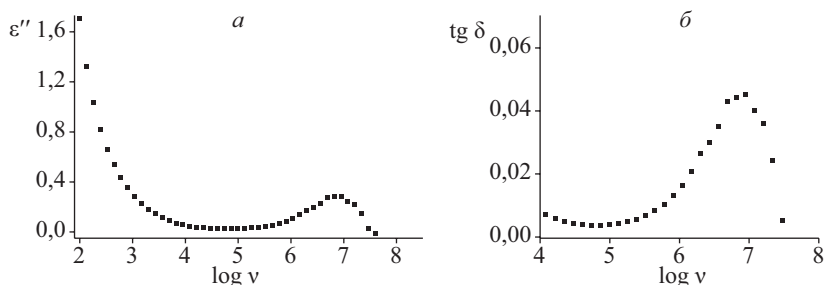


Рис. 8. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' (а) и тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ (б) для раствора фракции 1 сополимера ММА-ЭДМА при концентрации $2,704 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в области высоких частот

На рис. 8 приведены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' и тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ для этой фракции. По максимуму частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ обычно определяют время релаксации τ анализируемого процесса, поскольку он соответствует критической круговой частоте ω_m , где выполняется условие [13]

$$\omega_m \tau = 1. \quad (3)$$

Из соотношения (3), зная, что $\omega_m = 2\pi\nu_m$, где ν_m — соответствующая частота переменного поля, можно найти время релаксации:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu_m}. \quad (4)$$

Оценка, произведённая по формуле (4), показывает, что обнаруженный процесс характеризуется временем $20 \cdot 10^{-9}$ с. Основной вклад в релаксационный спектр ПММА в растворах, как известно, вносит дипольно-групповая подвижность боковых групп с $\tau = 10^{-12}$ с [9, 27, 28]. Полученное время релаксации для ММА-ЭДМА не соответствует времени дипольно-групповой ориентации в молекулах ПММА. А так как этот дополнительный релаксационный процесс был обнаружен только в спектре сополимера ММА-ЭДМА, а в спектре ММА-ТЭДМА его нет, то очевиден вывод о том, что короткий разветвитель ЭДМА сближает боковые группы ПММА-фрагментов, дополнительно ограничивая свободу их ориентации помимо свойственных ПММА корреляционных взаимодействий. Более длинный разветвитель ТЭДМА уже не оказывает влияния на свободу ориентации боковых групп ПММА-фрагментов внутри молекул ММА-ТЭДМА, поэтому диэлектрический спектр ММА-ТЭДМА оказался полностью подобен ПММА во всём исследованном диапазоне частот. Таким образом, диэлектрическая спектроскопия позволила установить, что длина молекул разветвителя может оказывать влияние на конформацию и кинетические свойства гиперразветвлённых макромолекул на основе ПММА. Присутствие разветвителей в структуре ММА-ЭДМА и ММА-ТЭДМА, которые собственно и превращают их в подобие наночастиц, проявляется в частотной зависимости диэлектрической проницаемости их растворов. Применение ТЭДМА в качестве разветвителя не влияет на частотную зависимость ϵ для ММА-ТЭДМА в области частот 0–10 МГц. Применение более короткого разветвителя — ЭДМА усиливает внутримолекулярное взаимодействие в центрах ветвления, что будет приводить к диэлектрическим потерям материала на основе ММА-ЭДМА в области частот 6–8 МГц. Линейному ПММА как материалу в этой области частот диэлектрические потери не свойственны.

Закключение. Сравнение гидродинамических свойств образцов линейных ПММА и фракций гиперразветвлённых ММА-ЭДМА/ММА-ТЭДМА показало, что конформации сополимеров не являются статистическими гауссовыми клубками и обладают более симметричной формой молекул. Существенное различие двух типов полимеров проявляется в низких значениях $[\eta]$ для фракций ММА-ЭДМА/ММА-ТЭДМА и в изменении параметров скейлинговых соотношений. Гидродинамическое поведение исследованных гиперразветвлённых сополимеров не соответствует полностью непротекаемым наночастицам.

Методом диэлектрической спектроскопии установлено влияние длины молекул разветвителя на кинетические свойства гиперразветвлённых сополимеров в растворах. Наличие более коротких разветвителей ЭДМА в структуре сополимера ММА-ЭДМА проявляется в дополнительном релаксационном процессе при частотах 6–8 МГц, отсутствующем в спектрах диэлектрической проницаемости ПММА и ММА-ТЭДМА.

* * *

Авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники».

Литература

1. Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers // Prog. Polym. Sci. 2000. Vol. 25. P. 453–571.
2. Zheng Y., Li S., Weng Z., Gao C. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 4091–4130.
3. Королёв Г. В., Могилевич М. М. Трёхмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвлённые полимеры. М.: Химиздат, 2006. 344 с.
4. Tomalia D. A., Christensen J. B., Boas U. Dendrimers, dendrons, and dendritic polymers. Cambridge University Press, 2012. 412 p.
5. Gao C., Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications // Prog. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. P. 183–275.
6. Крицкая Д. А., Курмаз С. В. Модель формирования разветвлённых полиметилметакрилатов // Химич. физика. 2009. Т. 28, № 10. С. 81–90.
7. Курмаз С. В., Ожиганов В. В., Батурина А. А., Эстрина Т. А. Синтез и характеристика полиэтилакрилатов разветвлённого строения // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, вып. 10. С. 1710–1715.
8. Курмаз С. В., Ожиганов В. В. Трёхмерная радикальная полимеризация диметакрилатов в присутствии полиметилметакрилата разветвлённого строения // Высокомогл. соед. Сер. Б. 2009. Т. 51, № 5. С. 864–873.
9. Кулагина Т. П., Курмаз С. В., Грачёв В. П., Тарасов В. П. Исследование топологической структуры и молекулярной подвижности линейных и разветвлённых поли(мет)акрилатов методом ЯМР-релаксации // Изв. РАН. Сер. химич. 2011. № 7. С. 1475–1479.
10. Клименко Н. С., Шевчук А. В., Вортман М. Я., Привалко Э. Г., Шевченко В. В. Синтез гиперразветвлённых полиэфируретанизоцианатов и их производных // Высокомогл. соед. Сер. А. 2008. Т. 50, № 2. С. 268–275.
11. Smith W. F., Hashimi J. Foundations of materials science and engineering: 5th ed. Columbus, USA: McGraw-Hill Education, 2009. 1056 p.
12. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: 2-е изд. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 368 с.
13. Dielectric spectroscopy of polymeric materials: Fundamentals and applications / eds. P. J. Runt, J. J. Fitzgerald. ACS Publishing, 1997. 480 p.
14. Berne B. J., Pecora R. Dynamic light scattering. New York: Courier Dover Publications, 2000. 377 p.
15. Программное обеспечение Photocor. URL: <http://www.photocor.ru/dynals> (дата обращения: 10.04.2016).
16. Тарабукина Е. Б., Шпырков А. А., Тарасова Э. В., Амирова А. И., Филиппов А. П., Шереметьева Н. А., Музафаров А. М. Влияние длины ветвей на гидродинамические и конформационные свойства сверхразветвлённых поликарбосиланов // Высокомогл. соед. Сер. А. 2009. Т. 51, № 2. С. 196–208.
17. Шпырков А. А., Тарасенко И. И., Панкова Г. А., Ильина И. Е., Тарасова Э. В., Тарабукина Е. Б., Власов Г. П., Филиппов А. П. Молекулярно-массовые характеристики, гидродинамические и конфор-

мационные свойства сверхразветвлённых поли-L-лизинов // Высокомогл. соед. Сер. А. 2009. Т. 51, № 3. С. 377–386.

18. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.

19. Polymer handbook: 4th ed. / eds J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. 2003. Vol. 2. 2336 p.

20. Simon P. F. W., Müller A. H. E., Pakula T. Characterization of highly branched poly(methyl methacrylate) by solution viscosity and viscoelastic spectroscopy // Macromolecules. 2001. Vol. 34, N 25. P. 1677–1684.

21. Mori H., Walther A., Andre X., Lanzerdorfer M. G., Müller A. H. E. Synthesis of highly branched cationic hylelectrolytes via self-condensing atom transfer radical copolymerization with 2-(diethylamino)ethyl methacrylate // Macromolecules. 2004. Vol. 37, N 6. P. 2054–2066.

22. Pavlov G. M. Hydrodynamic and molecular homology of dendrimer molecules // Colloid Polym. Sci. 2001. Vol. 279, N 7. P. 714–715.

23. Wong S., Appelhaus D., Voit B., Scheler U. Effect of branching on the scaling behavior of poly(ether amide) dendrons and dendrimers // Macromolecules. 2001. Vol. 34, N 4. P. 678–680.

24. Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edward G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. The molecular characteristics of poly(propyleneimine) dendrimers as studied with small-angle neutron scattering, viscosimetry, and molecular dynamics // Macromolecules. 1998. Vol. 31, N 2. P. 456–461.

25. Jeong M., Mackay M. E., Vesstberg R., Hawker C. J. Intrinsic viscosity variation in different solvents for dendrimers and their hybrid copolymers with linear polymers // Macromolecules. 2001. Vol. 34, N 14. P. 4927–4936.

26. Yevlampieva N., Dobrodumov A., Nazarova O., Okatova O., Cottet H. Hydrodynamic behavior of dendrigraft polylyzines in water and dimethylformamide // Polymers. 2012. Vol. 4, N 4. P. 20–31.

27. Михайлов Г. П., Борисова Т. И., Дмитроченко Д. А. Релаксационные диэлектрические потери в ПММА // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26, № 9. С. 1924–1928.

28. Fischer E. W., Hellmann G. P., Spiess H. W., Horth F. J., Ecarius U., Wehrle M. Mechanical properties, molecular motions and density fluctuations in polymer/additive mixtures // Makromol. Chem. Suppl. 1985. Vol. 12. P. 189–214.

References

1. Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, vol. 25, pp. 453–571.

2. Zheng Y., Li S., Wenga Z., Gao C. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, pp. 4091–4130.

3. Korolev G. V., Mogilevich M. M. *Trekhmernaiia radikal'naia polimerizatsiia. Setchatye i giper-razvetvlennye polimery* [Three-dimensional radical polymerization. Mesh and hyper branched polymers]. Moscow, Khimizdat Publ., 2006. 344 p. (In Russian)

4. Tomalia D. A., Christensen J. B., Boas U. Dendrimers, dendrons, and dendritic polymers. Cambridge University Press, 2012, 412 p.

5. Gao C., Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol. 29, pp. 183–275.

6. Kritskaia D. A., Kurmaz S. V. Model' formirovaniia razvetvlennykh polimetilmetakrilatov [Model of formation of branched polymethyl methacrylates]. *Khimich. fizika* [Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics], 2009, vol. 28, no 10, pp. 81–90. (In Russian)

7. Kurmaz S. V., Ozhiganov V. V., Baturina A. A., Estrina T. A. Sintez i kharakteristika polietilakrilatov razvetvlennoogo stroeniia [Synthesis and characteristic of polyethyl acrylates of a branched structure]. *Zhurn. prikl. khimii.*, 2008, vol. 81, iss. 10, pp. 1710–1715. (In Russian)

8. Kurmaz S. V., Ozhiganov V. V. Trekhmernaiia radikal'naia polimerizatsiia dimetakrilatov v prisutstvii polimetilmetakrilata razvetvlennoogo stroeniia [Three-dimensional radical polymerization of dimethacrylates in the presence of polymethyl methacrylate of a branched structure]. *Vysokomol. soed. Ser. B [Polymer Science (B)]*, 2009, vol. 51, no 5, pp. 864–873. (In Russian)

9. Kulagina T. P., Kurmaz S. V., Grachev V. P., Tarasov V. P. Issledovanie topologicheskoi struktury i molekuliarnoi podvizhnosti lineinykh i razvetvlennykh poli(met)akrilatov metodom IaMR-relaksatsii [Linear and branched weed a research of topological structure and molecular mobility (met) akrilat by a nuclear magnetic resonance relaxation method]. *Izv. RAN. Ser. khimich. [Bull. of Russian Academy of Sciences. Ser. Chem.]*, 2011, no 7, pp. 1475–1479. (In Russian)

10. Klimenko N. S., Shevchuk A. V., Vortman M. Ia., Privalko E. G., Shevchenko V. V. Sintez giper-razvetvlennykh poliefiruretanzotsianatov i ikh proizvodnykh [Synthesis of hyper branched polyether

uretanizotsianates and their derivatives]. *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science (A)]*, 2008, vol. 50, no 2, pp. 268–275. (In Russian)

11. Smith W. F., Hashimi J. Foundations of materials science and engineering: 5th ed. Columbus, USA, McGraw-Hill Education, 2009, 1056 p.

12. Semchikov Iu. D. *Vysokomolekuliarnye soedineniia [Polymers: 2nd ed.]*. Moscow, “Academy” Publishing center, 2005, 368 p. (In Russian)

13. Dielectric spectroscopy of polymeric materials: Fundamentals and applications. Eds P. J. Runt, J. J. Fitzgerald. ACS Publishing, 1997, 480 p.

14. Berne B. J., Pecora R. Dynamic light scattering. New York, Courier Dover Publications, 2000. 377 p.

15. Programmnoe obespechenie Photocor [Software Photocor]. Available at: <http://www.photocor.ru/dynals> (accessed 10 April, 2016). (In Russian)

16. Tarabukina E. B., Shpyrkov A. A., Tarasova E. V., Amirova A. I., Filippov A. P., Sheremet'eva N. A., Muzafarov A. M. Vliianie dliny vetvei na gidrodinamicheskie i konformatsionnye svoistva sverkhrazvetvlennykh polikarbosilanov [Influence of length of branches on hydrodynamic and conformational properties of superbranched polikarbosilan]. *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science (A)]*, 2009, vol. 51, no 2, pp. 196–208. (In Russian)

17. Shpyrkov A. A., Tarasenko I. I., Pankova G. A., Il'ina I. E., Tarasova E. V., Tarabukina E. B., Vlasov G. P., Filippov A. P. Molekuliarno-massovye kharakteristiki, gidrodinamicheskie i konformatsionnye svoistva sverkhrazvetvlennykh poli-L-lizinov [Molecular-mass characteristics, hydrodynamic and conformational properties superbranched poly-L-lysines]. *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science (A)]*, 2009, vol. 51, no 3, pp. 377–386. (In Russian)

18. Tsvetkov V. N., Eskin V. E., Frenkel' S. Ia. *Struktura makromolekul v rastvorakh [Structure of macromolecules in solutions]*. Moscow, Nauka Publ., 1964. 720 p. (In Russian)

19. Polymer handbook: 4th ed. Eds J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, 2003, vol. 2, 2336 p.

20. Simon P. F. W., Müller A. H. E., Pakula T. Characterization of highly branched poly(methyl methacrylate) by solution viscosity and viscoelastic spectroscopy. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no 25, pp. 1677–1684.

21. Mori H., Walther A., Andre X., Lanzerdorfer M. G., Müller A. H. E. Synthesis of highly branched cationic holeyelectrolytes via self-condensing atom transfer radical copolymerization with 2-(diethylamino)ethyl methacrylate. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no 6, pp. 2054–2066.

22. Pavlov G. M. Hydrodynamic and molecular homology of dendrimer molecules. *Colloid Polym. Sci.*, 2001, vol. 279, no 7, pp. 714–715.

23. Wong S., Appelhans D., Voit B., Scheler U. Effect of branching on the scaling behavior of poly(ether amide) dendrons and dendrimers. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no 67, pp. 678–680.

24. Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edward G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. The molecular characteristics of poly(propyleneimine) dendrimers as studied with small-angle neutron scattering, viscosimetry, and molecular dynamics. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, no 2, pp. 456–461.

25. Jeong M., Mackay M. E., Vestberg R., Hawker C. J. Intrinsic viscosity variation in different solvents for dendrimers and their hybrid copolymers with linear polymers. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no 13, pp. 4927–4936.

26. Yevlampieva N., Dobrodumov A., Nazarova O., Okatova O., Cottet H. Hydrodynamic behavior of dendrigraft polylyzines in water and dimethylformamide. *Polymers*, 2012, vol. 4, no 4, pp. 20–31.

27. Mikhailov G. P., Borisova T. I., Dmitrochenko D. A. Relaksatsionnye dielektricheskie poteri v PMMA [Relaxation dielectric losses in PMMA]. *Zhurn. tekhnicheskoi fiziki. [Thechnical Physics]*, 1956, vol. 26, no 9, pp. 1924–1928. (In Russian)

28. Fischer E. W., Hellmann G. P., Spiess H. W., Horth F. J., Ecarius U., Wehrle M. Mechanical properties, molecular motions and density fluctuations in polymer-additive mixtures. *Makromol. Chem. Suppl.*, 1985, vol. 12, pp. 189–214.

Статья поступила в редакцию 16 июня 2016 г.

Контактная информация

Евlampieva Наталья Петровна — кандидат физико-математических наук, доцент;

e-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

Курмаз Светлана Викторовна — кандидат химических наук; e-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Ильясова Юлия Викторовна — студентка; e-mail: st012956@student.spbu.ru

Yevlampieva Natalia Petrovna — PhD, Associate Professor; e-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

Kurmaz Svetlana Victorovna — PhD; e-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Iljasova Yulia Victorovna — student; e-mail: st012956@student.spbu.ru